

DERWENT-ACC-NO: 2002-520229

DERWENT-WEEK: 200279

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalyst for exhaust gas purification formed by supporting catalyst layer including alkali metal and/or alkaline earth metal on support with alkali metal and/or alkaline earth metal in support and/or between support and catalyst layer

INVENTOR: NODA, N; SUZUKI, J; YAMADA, K

PATENT-ASSIGNEE: NGK INSULATORS LTD[NIGA]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0213258 (July 13, 2001), 2001JP-0011058 (January-19, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2002282702 A	October 2, 2002	N/A	006	B01J 033/00
<u>WO 200257012 A1</u>	July 25, 2002	J	018	B01J 023/58

DESIGNATED-STATES: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZM ZW AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZM ZW

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002282702A	N/A	2001JP-0213258	July 13, 2001
WO 200257012A1	N/A	2002WO-JP00305	January-18, 2002

INT-CL (IPC): B01D053/56, B01D053/81, B01D053/86, B01D053/94, B01J020/04, B01J020/28, B01J020/32, B01J023/58, B01J032/00, B01J033/00

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 200257012A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Catalyst is formed by supporting a catalyst layer including an alkali metal and/or an alkaline earth metal on a support. At least one alkali metal and/or alkaline earth metal is arranged in the support and/or between the support and the catalyst layer.

USE - The catalyst is used as a NOx absorption catalyst for vehicle exhaust gas purification.

ADVANTAGE - The catalyst element can prevent the deterioration of the carrier due to the alkali in the catalyst layer and so has a prolonged life-time.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CATALYST EXHAUST GAS PURIFICATION FORMING SUPPORT CATALYST LAYER
ALKALI METAL ALKALINE EARTH METAL SUPPORT ALKALI METAL ALKALINE
EARTH METAL SUPPORT SUPPORT CATALYST LAYER

DERWENT-CLASS: E36 H06 J01 J04

CPI-CODES: E31-H01; E31-P02B; E35-X; H06-C03B; J01-E02D; J04-E04; N06-C;
N07-L02C;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

C107 C108 C520 C730 C800 C801 C802 C803 C804 C807
M411 M424 M750 M904 M905 N163 N441 N513 Q020 Q431
Q436

Specific Compounds

01901K 01901X

Registry Numbers

1901U

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

C108 C307 C520 C730 C800 C801 C802 C803 C804 C807
M411 M424 M750 M904 M905 M910 N163 N441 N513 Q020
Q431 Q436

Specific Compounds

01902K 01902X

Registry Numbers

1902U

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A100 A103 A111 A119 A200 A220 A256 A313 A678 A940
A950 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M424 M730 M904 M905 Q020 Q421 Q436

Markush Compounds

200069-26001-K 200069-26001-C

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

A212 A313 A426 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C108
C802 C803 C804 C805 C807 M411 M424 M781 M904 M905
Q020 Q436 R034 R036

Specific Compounds

07142K 07142U 09127K 09127U

Chemical Indexing M3 *05*

Fragmentation Code

A313 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805
C807 M411 M424 M730 M904 M905 M910 Q020 Q436

Specific Compounds

01544K 01544S

Registry Numbers

1544S 1544U

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-282702

(P2002-282702A)

(43)公開日 平成14年10月2日(2002.10.2)

(51)IntCl ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 0 1 J 33/00		B 0 1 J 33/00	Z 4 D 0 0 2
B 0 1 D 53/56		20/04	B 4 D 0 4 8
53/81		20/28	A 4 G 0 6 6
53/86		20/32	4 G 0 6 9
B 0 1 J 20/04		32/00	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-213258(P2001-213258)	(71)出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(22)出願日	平成13年7月13日(2001.7.13)	(72)発明者	野田 直美 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日 本碍子株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2001-11058(P2001-11058)	(72)発明者	鈴木 純一 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日 本碍子株式会社内
(32)優先日	平成13年1月19日(2001.1.19)	(74)代理人	100088616 弁理士 渡邊 一平
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 触媒体

(57)【要約】

【課題】 NO_x吸蔵触媒のようなアルカリ金属やアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体であって、前記アルカリ金属等による担体の劣化を効果的に防止し、長期使用を可能にしたものを提供する。

【解決手段】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体において、少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、前記担体内及び／又は前記担体と前記触媒層との間に配置する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体において、少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、前記担体内及び／又は前記担体と前記触媒層との間に配置したことを特徴とする触媒体。

【請求項2】 前記触媒層を担体に担持する前に、前記少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を前記担体の内部に浸透させることにより、及び／又は前記少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む中間層を前記担体に被覆形成することにより、前記少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、前記担体内及び／又は前記担体と前記触媒層との間に配置した請求項1記載の触媒体。

【請求項3】 前記担体がハニカム担体である請求項1又は2に記載の触媒体。

【請求項4】 前記ハニカム担体に対する前記少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の担持量が、ハニカム担体単位体積当たりのアルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素として0.05～3.0mol/Lである請求項3記載の触媒体。

【請求項5】 前記中間層の厚さが、前記触媒層の厚さの0.5倍以下である請求項2記載の触媒体。

【請求項6】 前記中間層の厚さが50μm以下である請求項2記載の触媒体。

【請求項7】 前記触媒層中におけるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の濃度より、前記担体中又は前記中間層中におけるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の濃度の方が高い請求項2記載の触媒体。

【請求項8】 前記担体の主要構成材料がコーゼライトである請求項1記載の触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排ガス浄化用のNO_x吸蔵触媒に代表されるK、Na、Li、Cs等のアルカリ金属やCa等のアルカリ土類金属を含有する触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、排ガス規制が強化される中、リーンバーンエンジンや直噴エンジンなどの普及に伴い、リーン雰囲気下で、排ガス中のNO_xを効果的に浄化できるNO_x吸蔵触媒が実用化された。NO_x吸蔵触媒に用いられるNO_x吸蔵成分としては、K、Na、Li、Cs等のアルカリ金属、Ba、Ca等のアルカリ土類金属、La、Y等の希土類などが知られており、特に最近では、高温域でのNO_x吸蔵能に優れるKの添加効果が注目されている。

【0003】 ところで、NO_x吸蔵触媒は、通常、前記NO_x吸蔵成分を含む触媒層を、コーゼライトのよ

うな酸化物系セラミックス材料やFe-Cr-Al合金のような金属材料からなる担体に担持して構成されるが、これらの担体は、排ガスの高温下で活性となったアルカリ金属や一部のアルカリ土類金属、とりわけK、Na、Li、Caに腐食され、劣化しやすいという問題がある。特に、酸化物系セラミックス材料で構成されているコーゼライト担体は、前記アルカリ金属等と反応してクラックが発生する等、問題が深刻である。

【0004】 このような担体劣化を抑制するための対策として、特開2000-279810号公報には、触媒層（触媒担持層）を構成する多孔質酸化物粒子中に、アルカリ金属と反応しやすいケイ素を含ませ、触媒層中で担体（基材）との界面付近に存在するアルカリ金属が担体に移行する前に、前記ケイ素と反応させ、担体への移行を防止する技術が開示されている。また、同公報には、担体と触媒層との間にジルコニア層を形成し、当該ジルコニア層によって、触媒層中のアルカリ金属が担体へ移行するのを防止する技術も開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記特開2000-279810号公報に開示された技術の内、多孔質酸化物粒子中にケイ素を含ませる手法は、アルカリ金属の担体内への移行が抑制される一方、アルカリ金属がケイ素と反応することで、そのNO_x吸蔵能は失活するというデメリットがあった。また、担体と触媒層との間に耐食材料であるジルコニアの層を形成する手法は、中間層であるジルコニア層の緻密性がアルカリ金属の移行を有効に防止するために重要となるが、多孔質な担体上にクラックやピンホール、露出部等なくジルコニア層を形成することは、実質的に非常に困難である。

【0006】 本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、NO_x吸蔵触媒のようなアルカリ金属やアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体であって、前記アルカリ金属等による担体の劣化を効果的に防止し、長期使用を可能にしたものを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体において、少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、前記担体内及び／又は前記担体と前記触媒層との間に配置したことを特徴とする触媒体、が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明においては、少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、担体内及び／又は担体と触媒層との間に配置しておく。このように触媒層にNO_x吸蔵成分として含まれるアルカリ金属やアルカリ土類金属と同一若しくは類似の性質を有する成分であるアルカリ金属やアルカリ土類金属を、

担体内や担体と触媒層との間にある程度の濃度で存在させておくことにより、触媒体在使用中に高温に晒されても、濃度勾配の作用で、触媒層中のアルカリ金属やアルカリ土類金属が担体へ移行しにくくなり、結果的に当該アルカリ金属等との反応による担体の劣化が抑制される。

【0009】 なお、担体内及び／又は担体と触媒層との間にアルカリ金属を配置する場合は、当該アルカリ金属が触媒層中のアルカリ金属と同一の性質、あるいはアルカリ土類金属よりも似た性質を持つため、触媒層中のアルカリ金属が担体へ移行するのを抑制するという観点からは、アルカリ土類金属を配置する場合より好ましいが、例えば、Siに代表されるアルカリ金属と親和性の高い成分を共存させるなど、化学的に安定する状態で配置しないと、当該アルカリ金属によって担体が腐食される可能性があるため、配置形態には注意が必要である。K₂SiO₃のようなアルカリ金属とSiとの複合酸化物を用いるのも、好適な実施形態の一つである。アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を担体内及び／又は担体と触媒層との間に配置する方法としては以下のような方法を挙げることができる。

【0010】 (方法1) 配置しようとするアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む比較的低粘度の溶液に担体を浸漬することにより、同溶液を担体内部へ浸透させ、主として担体内にアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を配置する。この配置方法は、担体が多孔質である場合に、好適に用いることができる。

【0011】 (方法2) 配置しようとするアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酸化物等の粉末をスラリー化して担体にウォッシュコートする。担体に対する付着強度を向上させるために、アルミナゾル、シリカゾルに代表されるバインダーをスラリーに添加してもよい。この方法の場合、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、主として前記のウォッシュコートにより担体に被覆形成された中間層に含まれた状態で存在する。

【0012】 (方法3) アルミナ、ジルコニア、チタニア等の耐熱性無機酸化物の粉末に、配置しようとするアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を一旦担持した上で、それをスラリー化して担体にウォッシュコートする。スラリーには、バインダーを添加してもよい。この場合も、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、主として前記のウォッシュコートにより担体に被覆形成された中間層に含まれた状態で存在する。

【0013】 (方法4) 配置しようとするアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含むゾルが存在する場合には、それらのゾルを用いて担体を含浸してもよい。ゾルの場合には、粘性の調整によって、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の配置をある程度コントロールすることができる。例えば、粘性の低いゾルを用いれば、開気孔を通じて担体の内部に浸透しやすいし、粘性

の高いゾルを用いれば、担体の表面上に残り易いので、最終的に担体と触媒層の間に中間層として存在する割合が高くなる。

【0014】 (方法5) 配置しようとするアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む溶液に、アルミナゾル、ジルコニアゾル、シリカゾル等のゾルを添加することにより粘性を上げ、そこへ担体を浸漬する。この場合も溶液の粘性を調整することによって、前記方法4と同様にアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の配置をある程度コントロールすることができる。

【0015】 ハニカム担体を使用する場合には、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を配置することによって、ハニカム担体の開口部面積が減少して圧力損失が上昇するのをできるだけ抑制するという観点から、方法1、方法4、方法5が好ましい。なお、前述の何れの配置方法を用いる場合においても、含浸、ウォッシュコート等を行った後は、その都度、固定化の目的で、乾燥及び／又は焼成することが好ましい。焼成によって固定化する場合には、その焼成温度を400～800℃の範囲内とすることが好ましい。

【0016】 担体内及び／又は担体と触媒層との間に配置するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、一種を単独で用いても複数種を組み合わせて用いてもよく、同じ方法で複数種を配置したり、同一種を複数の方法で配置したり、複数種をそれぞれ別々の方法で配置してもよい。例えば、Baを含む溶液とMgを含む溶液とを混合して、方法1で配置してもよく、また、Baを方法1で配置した後、更に方法2で補強的に配置するのも好ましい実施態様のひとつであるし、Baを方法1で配置した後に、Kを方法3や方法5で配置することも好ましい例である。他にも、方法2の応用例として、まずMgO粉末をBaを含む溶液に含浸してBa-predoped MgO粉末を調製し、これをスラリー化して担体にウォッシュコートするなどしてもよい。

【0017】 更に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、特開2000-279810号公報に開示されているような、アルカリ金属と反応しやすい成分や耐アルカリ成分と組み合わせて用いることも、全体として担体の劣化抑制効果を一層高めるため好ましい。例えば、Baを方法1で配置した後に、Si (アルカリ金属と反応し易い成分) とアルカリ金属とを共に含有する触媒層をコーティングすれば、まずSiでアルカリ金属を触媒層側に保持した上で、更に担体側に洩れてくるアルカリ金属についてはBaで侵入を遮断することができる。また、アルミナ (耐アルカリ成分) ゾルやシリカ (アルカリ金属をトラップする成分) ゾルを担体にコーティングした後に、方法2でBaOをコーティングして、異なる作用の2段階で触媒層からのアルカリ金属の侵入を遮断することも好ましい。

【0018】 前記のような方法で担体内及び／又は担

体と触媒層との間に配置したアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、その種類によっては、貴金属成分を共存させることにより NO_x 吸蔵能に多少寄与する場合もあるが、排ガスと接触しにくい触媒層の内側に配置されているのでその寄与は通常小さく、一方で、触媒層に含まれるアルカリ金属等の担体内への移行を阻むという本来の役割からは、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属自身は安定な状態で存在することが好ましいため、敢えてそれらには触媒性能を併せ持たせない、すなわち触媒層以外には貴金属成分を含ませないことが好ましい。なお、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の安定性を低下せしめない成分、例えばバインダーに由来する成分などは、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属とともに中間層等に含まれていても問題ない。

【0019】 本発明の触媒体に用いられる担体の形状は、特に限定されず、モノリスハニカムやセラミックフォーム等のセル構造体、ベレット、ビーズ、リング等、何れの形状の担体を用いた場合にも前述のような劣化抑止効果が得られるが、中でも、薄い隔壁で仕切られた多数の貫通孔（セル）で構成されるハニカム形状の担体（ハニカム担体）を用いた場合に、最も効果が大きい。

【0020】 ハニカム担体の材質としては、コーゼライト、ムライト、アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸ジルコニル、チタン酸アルミニウム、 SiC 、 SiN 等のセラミックス質のもの、 Fe-Cr-Al 合金等の耐熱性ステンレス鋼よりなるフォイル型の金属質のもの、粉末冶金を利用してハニカム構造に成形したもの等に、好適に適用できるが、中でも Li 、 Na 、 K 、 Ca と反応しやすいコーゼライトからなる担体を用いた場合に、最も劣化抑止効果が大きい。

【0021】 ハニカム担体の貫通孔形状（セル形状）は、円形、多角形、コルゲート型等の任意の形状でよい。また、ハニカム担体の外形は設置する排気系の内形状に適した所定形状に形成されたものでよい。

【0022】 ハニカム担体のセル密度も特に限定されないが、 $6\sim 1500$ セル／平方インチ（ $0.9\sim 233$ セル／ cm^2 ）の範囲のセル密度であることが、触媒担体としては好ましい。また、隔壁の厚さは、 $20\sim 2000\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。 $20\sim 200\mu\text{m}$ の薄壁の場合、触媒層から担体壁厚の中心までアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の拡散が容易であるため、本発明の必要性が高く、劣化抑止効果も大きい。

【0023】 ハニカム担体を使用する場合、担体内及び／又は担体と触媒層との間に配置されるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属のハニカム担体に対する担持量は、ハニカム担体単位体積当たりのアルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素として $0.05\sim 3.0\text{mol/L}$ であることが好ましい。担持量がこの範囲を下回ると触媒層に含まれるアルカリ金属等が担体

に移行するのを抑制する効果が不十分となり、担持量がこの範囲を超えると前記効果が頭打ちとなる一方で、圧力損失が増大する。前記担持量は $0.1\sim 2.0\text{mol/L}$ であることがより好ましく、 $0.15\sim 1.0\text{mol/L}$ の範囲にあると一層好ましい。なお、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酸化物重量での担持量としては、ハニカム担体単位体積当たり $10\sim 150\text{g/L}$ であることが好ましく、 $20\sim 100\text{g/L}$ であれば更に好ましい。

【0024】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む中間層をハニカム担体に被覆形成する場合においては、その中間層の厚さが、触媒層の厚さの 0.5 倍以下となるようにすることが好ましい。また、中間層の厚さは $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下であると更に好ましい。中間層の厚さが、触媒層の厚さの 0.5 倍よりも厚くなる、あるいは $50\mu\text{m}$ を超えると、触媒層に含まれるアルカリ金属が担体に移行するのを抑制する効果が頭打ちとなる一方で、圧力損失が増大する。なお、セル形状が多角形やコルゲート形であるハニカム担体を用いた場合、被覆層は通常セルのコーナ一部分で厚くなる傾向にあるが、ここで言う中間層や触媒層の厚さとは、隔壁の隣り合う交点間の中央（セル一辺の midpoint）で測定される厚さを基準とする。

【0025】 前述のとおり、本発明は、濃度勾配の作用を利用して、触媒層に含まれるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の担体への移行を抑制するので、触媒層中におけるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の濃度より、担体中又は中間層中におけるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の濃度の方が高いことが好ましい。更に、その濃度差が大きいほど、担体側（あるいは中間層側）と触媒層側との濃度勾配が大きくなり、触媒層に含まれるアルカリ金属等が担体に移行するのを抑制する効果が高まる。

【0026】 本発明の触媒体は、別の構成成分からなる NO_x 吸蔵触媒材、三元触媒に代表される別種の触媒材、助触媒材、 HC 吸着材等、排ガス系に適用される他の浄化材と同時に適用することもできる。その場合、本発明の触媒体の触媒層にそれ等を混在させてもよく、また、層状に重ねて担持してもよい。更に、別個体として用意されたそれらと、排気系内で適宜組み合わせ用いてもよい。

【0027】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】 [K含有 NO_x 吸蔵触媒ウォッシュコート用スラリーの調製] 市販の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末（比表面積： $200\text{m}^2/\text{g}$ ）を、 $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ 水溶液と KNO_3 水溶液とを混合した溶液に浸漬し、ボットミルにて2時間攪拌した後、水分を蒸発乾固させ、乾式解砕し

て600℃で3時間電気炉焼成した。こうして得られた(Pt+K)-predoped γ - Al_2O_3 粉末に、 Al_2O_3 ゾルと水分を添加し、再びボットミルにて湿式粉碎することにより、K含有 NO_x 吸蔵触媒ウォッシュコート用スラリー(以下、「K触媒スラリー」と言う。)を調製した。 γ - Al_2O_3 とPt及びKとの量関係は、ハニカム担体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、K触媒担持量が100g/L(ハニカム体積あたり)である場合に、Ptが30g/cft(1.06g/L)(ハニカム体積あたり、Pt元素ベースの重量)、Kが10g/L(ハニカム体積あたり、K元素ベースの重量)となるよう、混合浸漬の段階で調整した。 Al_2O_3 ゾルの添加量は、その固形分が、 Al_2O_3 換算で、全 Al_2O_3 の5重量%となる量とし、水分についてはスラリーがウォッシュコートしやすい粘性となるよう、適宜添加した。

【0029】[サンプル調製]

(実施例1) コージェライトハニカム担体(隔壁厚: 6mil(0.15mm)、セル密度: 400cps(62セル/cm²)、気孔率30%)を、Baを含有する水溶液に含浸し、セル内の余分な液を吹き払った後、同担体を乾燥した。得られたハニカム担体を、電気炉にて700℃で1時間焼成した。Baの担持量は、ハニカム担体単位体積あたりの酸化物重量で70g/L(Baモル数で0.46mol/L)となる様、水溶液の濃度や含浸回数などにより調整した。測定にあたっては、Ba担持前後のハニカム担体重量差を担持量(酸化物重量)とした。焼成後、このハニカム担体に、前記K触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K含有 NO_x 吸蔵触媒担持量が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、再び電気炉にて600℃で1時間焼成して、K含有 NO_x 吸蔵触媒1を得た。

【0030】(実施例2) Baの担持量を0.10mol/Lとした以外は、前記実施例1と同様にしてK含有 NO_x 吸蔵触媒2を得た。

【0031】(実施例3) Baを含有する水溶液を、Mgを含有する水溶液に替え、Mg担持量を0.46mol/Lに調整した以外は、前記実施例1と同様にしてK含有 NO_x 吸蔵触媒3を得た。

【0032】(実施例4) Baを含有する水溶液を、Csを含有する水溶液に替え、Cs担持量を0.46mol/Lに調整した以外は、前記実施例1と同様にしてK含有 NO_x 吸蔵触媒4を得た。

【0033】(実施例5) Baを含有する水溶液を、K

を含有する水溶液と Al_2O_3 ゾルとを混合して得た溶液に替えた以外は、前記実施例1と同様にしてK含有 NO_x 吸蔵触媒5を得た。ただし、Kを含有する水溶液と Al_2O_3 ゾルとを混合して得た溶液からハニカム担体に担持されるKの量は、0.46mol/Lとなる様、水溶液の濃度や含浸回数などを調整した。

【0034】(実施例6) Baを含有する水溶液を、 K_3PO_4 水溶液に替えた以外は、前記実施例1と同様にしてK含有 NO_x 吸蔵触媒6を得た。ただし、 K_3PO_4 水溶液からハニカム担体に担持されるKの量は、0.46mol/Lとなる様、水溶液の濃度や含浸回数などを調整した。

【0035】(実施例7) Baを含有する水溶液を、 K_2SiO_3 水溶液に替えた以外は、前記実施例1と同様にしてK含有 NO_x 吸蔵触媒7を得た。ただし、 K_2SiO_3 水溶液からハニカム担体に担持されるKの量は、0.46mol/Lとなる様、水溶液の濃度や含浸回数などを調整した。

【0036】(比較例) コージェライトハニカム担体(隔壁厚: 6mil(0.15mm)、セル密度: 400cps(62セル/cm²)、気孔率30%)に、前記K触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K含有 NO_x 吸蔵触媒担持量が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、K含有 NO_x 吸蔵触媒8を得た。

【0037】[耐久試験] 前述のようにして得られたK含有 NO_x 吸蔵触媒1~8を、電気炉にて、水分を10%共存させながら、850℃で30時間加速耐久した。

【0038】[担体劣化抑止効果の評価] 耐久試験後のK含有 NO_x 吸蔵触媒1~8について、実体顕微鏡及び電子顕微鏡を用いてクラック発生の有無、多少を調査した。また、テストピースを切り出して初期及び耐久試験後の抗折強度を測定し、初期の抗折強度に対する耐久試験後の抗折強度の低下率を求めた。それらの結果を下表にまとめた。

【0039】[触媒層中のK残留量測定] 耐久試験後のK含有 NO_x 吸蔵触媒1~8について、触媒層中に残留していたK濃度を測定した結果を、下表に併記した。残留K濃度が高いもの程、 NO_x 吸蔵能が高いと推定される。

【0040】

【表1】

	K含有NO _x 吸蔵触媒体番号	触媒層担持前に担体に担持させた物質	担持量 (mol/L)	クラックの発生	抗折強度低下率* (%)	残留K濃度** (%)
実施例1	1	Ba	0.46	僅	29	77
実施例2	2	Ba	0.10	少	37	71
実施例3	3	Mg	0.46	少	39	64
実施例4	4	Ca	0.46	少	41	62
実施例5	5	K	0.46	少	38	67
実施例6	6	K	0.46	少	46	58
実施例7	7	K	0.46	僅	25	75
比較例	8	—	—	多	74	29

*初期強度に対する耐久試験後強度の低下率。

**初期の濃度を100%とする。

【0041】 表1に示す結果から、本発明に基づくK含有NO_x吸蔵触媒体1～7（実施例1～7）は、触媒層担持前にハニカム担体にアルカリ金属やアルカリ土類金属を担持させなかったK含有NO_x吸蔵触媒体8（比較例）よりも、耐久試験後の触媒層中に残留するKの濃度が高く、触媒層中のKがハニカム担体に移行して担体を腐食することによるクラックの発生や強度の低下が抑えられたことがわかる。

【0042】

*

*【発明の効果】 以上説明したように、本発明の触媒体は、少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、担体内及び／又は担体と触媒層との間に配置したことにより、触媒層中に含まれるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の担体内への移行が抑えられる。そして、その結果、当該アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属による担体の劣化が抑止され、触媒体の長期使用が可能となる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テームド(参考)

B 0 1 J 20/28
20/32
32/00B 0 1 D 53/36
53/34C
1 2 9 A

(72)発明者 山田 寛治

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

Fターム(参考) 4D002 AA12 AC10 BA04 CA07 DA01

DA04 DA11 EA02 EA08 GA01

GB08 GB20 HA02

4D048 AA06 AB02 BA01X BA03X

BA14X BA15X BA30X BA41X

BB02 BC10

4G066 AA13B AA16B AA16C AA20C

AA22C BA05 BA07 CA28

DA02 FA12 FA15 FA37 GA01

GA06

4G069 AA01 BA01B BA13B BC03A

BC03B BC06A BC06B BC10A

BC10B BC13A BC75B CA03

CA08 CA13 DA06 EA19 ED03

ED05 FB14 FB23